



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 384 371
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 90103187.2

51 Int. Cl. 5: C09K 3/30

22 Anmeldetag: 20.02.90

30 Priorität: 24.02.89 DE 3905726

71 Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20

D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.08.90 Patentblatt 90/35

72 Erfinder: Heiskel, Elmar, Dr.
Albert-Schweitzer-Strasse 15
D-6072 Dreieich(DE)
Erfinder: Schmieder, Wilfried, Dr.
Zellsheimer Strasse 43
D-6238 Hofheim am Taunus(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

54 Druckgaspackung und Treibmittel für Aerosole.

55 Die Erfindung betrifft eine Druckgaspackung, insbesondere eine Aerosol-Druckgaspackung, enthaltend druckverflüssigtes 2-Hydro-heptafluorpropan (F 227) oder dessen Gemisch mit druckverflüssigtem Propan und/oder n-Butan und/oder i-Butan und/oder Dimethyleter und/oder 1,1-Difluorethan. Außerdem betrifft die Erfindung ein Treibmittel für Aerosole bestehend aus F 227 oder dessen genannten Gemischen.

EP 0 384 371 A1

Druckgaspackung und Treibmittel für Aerosole

Sie Jahrzehnten werden Aerosol-Druckgaspackungen, kurz Aerosole genannt, unter Verwendung druckverflüssigter Gase (in einigen Fällen auch komprimierter Gase) als Treibmittel produziert und für mannigfache Zwecke verwendet. Als druckverflüssigte Gas (im folgenden auch als "Flüssiggase" bezeichnet) werden im wesentlichen die brennbaren Gase Propan/Butan (P/B) und Dimethylether (DME), sowie die 5 unbrennbaren Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW), vornehmlich die Typen 12 (Dichlordfluormethan) und 114 (Dichlortetrafluorethan) verwendet.

Die brennbaren Flüssiggase bringen ein gewisses Sicherheitsrisiko mit sich. Aus diesem Grunde wurden in der Vergangenheit die nicht brennbaren und toxikologisch unbedenklichen FCKW bevorzugt eingesetzt. Die ebenfalls nicht brennbaren komprimierten Gase wie CO₂ oder N₂ sind nur in speziellen 10 Fällen brauchbar, da sie in der Druckgas-Packung keinen vom Entleerungsgrad unabhängigen konstanten Druck aufrechterhalten können.

Seit Aufstellung der Ozon-Theorie (Abbau des Ozons durch FCKW und andere chlorhaltige organische Verbindungen) sucht man als Treibmittel geeignete Flüssiggase, die weder brennbar, noch in der Lage sind, Ozon abzubauen und außerdem nicht gesundheitsschädlich sind.

15 Unter Verwendung druckverflüssigter Gase können in ihren anwendungstechnischen Eigenschaften sehr unterschiedliche Druckgas-Packungen hergestellt werden. Druckgaspackungen bestehen immer aus einem Druckbehälter, vorzugsweise aus Metall oder Glas, der mit einer Ventilkonstruktion zur Entnahme des Inhaltes der Packung versehen ist, und dem im Behälter befindlichen Füllgut. Das Füllgut kann vielfältiger Natur sein.

20 Im einfachsten Fall besteht es nur aus einem singulären druckverflüssigten Gas, welches aus Behältern ohne Steigrohr bei Betätigung des Ventils aus der Gasphase, also in gasförmigem Zustand, ins Freie gelangt, wobei es einen druckluftähnlichen (Puster-)Effekt verursacht. Solche Produkte werden zur Entstaubung von z. B. Glasflächen, wie Kameralinsen, verwendet.

25 In den weitaus meisten Fällen besteht der Behälter-Inhalt jedoch aus einem sogenannten Füllprodukt (vielfach auch Wirkstofflösung genannt), welches versprühlt werden soll, und einem Treibmittel in Form eines druckverflüssigten Gases oder Gasgemisches, welches in der Flüssigphase mit dem flüssigen Füllprodukt in jedem Verhältnis mischbar ist, also nur eine einzige flüssige Phase bildet. Über der sich eine Gasphase ausbildet. Beispiele für solche (echten) Aerosol-Produkte, die als Nebel aus der Packung versprühlt werden, sind z. B. Insektizidspray, Raumspray, Deodorantspray. Die haben relativ hohe Treibmittelanteile (> 50%). Voraussetzung für ihre Funktionsfähigkeit ist lückenlose Mischbarkeit des Lösemittels des Füllprodukts mit dem verflüssigten Treibgas(-Gemisch) sowie die Verwendung eines Ventils mit Steigrohr, das bis zum Boden des Behälters reicht.

30 Eine andere Art von Aerosolprodukten stellen die Schaumaerosole dar, bei denen die Flüssiganteile des Füllprodukts (z. B. Wasser) mit dem druckverflüssigten Treibgas wegen Fehlens der Mischbarkeit keine homogene Flüssigphase bilden, sondern zwei getrennte flüssige Phasen. Durch Schütteln des Behälters entsteht in Gegenwart eines Tensids aus den beiden flüssigen Phasen eine Emulsion (normalerweise eine O/W-, also "Öl in Wasser"-Emulsion). Bei deren Austritt aus dem Behälter durch ein Ventil mit "Schaumkopf" geht die Emulsion wegen des schlagartigen Verdampfens der Ölphase (also der Flüssigastropfen) in einen Schaum über, dessen Volumen 200- bis 300mal größer ist als das der Emulsion. 40 Solche Schaumaerosole werden vornehmlich im kosmetischen Bereich eingesetzt (z. B. Shampoo, Duschschaum, Sonnenschutzschaum). Voraussetzung für ihre Herstellung ist, daß sich Füllprodukt und Flüssiggas nicht homogen mischen, das bedeutet eine sehr geringe Löslichkeit der Flüssigasphase in der flüssigen Füllproduktphase; dies ist im allgemeinen gegeben, wenn das Füllprodukt wäßrig ist, also "wasserbasierend".

45 Aus DE-OS 1 542 076 sind bereits Treibmittelmischungen bekannt, die ein relativ wasserlösliches Treibmittel aus der Gruppe der verflüssigten halogenierten Kohlenwasserstoffe und ein relativ wasserunlösliches Treibmittel aus derselben Gruppe enthalten. 2H-Heptafluorpropan wird dabei als Beispiel für ein relativ wasserunlösliches Treibmittel genannt.

50 Ein Gegenstand der Erfindung ist ein Treibmittel für Aerosole, bestehend aus druckverflüssigtem 2-Hydro-heptafluorpropan (F 227) oder dessen Gemisch mit druckverflüssigtem Propan und/oder n-Butan und/oder i-Butan und/oder Dimethyleter und/oder 1,1-Difluorethan. Vorzugsweise ist das Treibmittel ein Gemisch aus F 227 mit Propan und/oder n-Butan und/oder i-Butan und/oder Dimethyleter.

Man kann aber F 227 auch zum Wegblasen von Staub, z. B. von Glasflächen wie Kameralinsen, verwenden. In diesem Fall enthält eine entsprechende Druckgaspackung lediglich druckverflüssigtes F 227. Im Unterschied dazu enthält eine Aerosol-Druckgaspackung neben F 227 oder dessen genannten Gemis-

schen (als Treibmittel) ein Füllprodukt, wobei das Treibmittel und das Füllprodukt eine einzige oder auch zwei Flüssigphasen bilden können.

Ein besonders wichtiger Fall sind Aerosol-Druckgaspackungen, bei denen das Füllprodukt als Flüssiganteil Wasser enthält; dabei ist das Füllprodukt in allgemeinen eine Wäßrig Lösung, manchmal aber auch eine Suspension. In diesem Fall liegt stets eine zweite flüssige (nämlich wäßrige) Phase neben dem druckverflüssigten Treibmittel (F 227 oder dessen genannten Gemischen) vor.

Die druckverflüssigten Mischungskomponenten Propan, n-Butan, i-Butan, Diethyllether und 1,1-Difluorethan haben sämtlich eine Dichte unter 1 g/cm³, während F 227 eine Dichte über 1 g/cm³ hat. Daher kann man aus F 227 und den genannten Mischungskomponenten Gemische mit einer Dichte von etwa 1 g/cm³ herstellen. Solche Gemische haben daher die gleiche oder eine sehr ähnliche Dichte wie eine wäßrige Phase und sind daher sehr gut geeignet als Treibmittel für wasserbasierende Aerosole. In entsprechenden Druckgaspackungen entstehen bereits beim ersten Schütteln stabile O/W-Emulsionen, die sich auch bei längerem Stehen nicht mehr in zwei kontinuierliche Phasen trennen und daher vor erneuter Anwendung nicht nochmals geschüttelt werden müssen.

15 Besonders geeignete Treibmittelmischungen für wasserbasierende Aerosole sind die folgenden:
 1. ein Gemisch aus F 227 und Propan/n-Butan (Massenverhältnis 15 : 85) im Massenverhältnis von 65 : 35 bis 85 : 15, vorzugsweise von 70 : 30 bis 80 : 20, insbesondere etwa 75 : 25.
 2. ein Gemisch aus F 227 und i-Butan im Massenverhältnis von 65 : 35 bis 85 : 15, vorzugsweise 70 : 30 bis 80 : 20, insbesondere etwa 74 : 26.
 20 3. ein Gemisch aus F 227 und Propan/i-Butan (Massenverhältnis 65 : 35) im Massenverhältnis von 70 : 30 bis 90 : 10, vorzugsweise von 75 : 25 bis 85 : 15, insbesondere etwa 80 : 20.
 4. ein Gemisch aus F 227 und 1,1-Difluorethan (F 152 a) im Massenverhältnis von 35 : 65 bis 45 : 55, insbesondere etwa 40 : 60

Vorzugsweise verwendet man eine der Treibmittelmischungen 1 bis 3.

25

Beispiele

30

Es wurden folgende Flüssiggas-Treibmittel-Gemische I bis V hergestellt:

35

Komponenten	I	II	III	IV	V
	(Masse-%)	(Masse-%)	(Masse-%)	(Masse-%)	(Masse-%)
F 227	76,0	65,0	40,0	74,0	80,0
Propan	3,6	-	-	-	13,0
n-Butan	20,4	-	-	-	-
i-Butan	-	-	-	26,0	7,0
F 152 a	-	-	60,0	-	-
DME	-	35,0	-	-	-
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Dichte (kg/1)					
20 °C	1,0	1,0	1,06	1,0	1,05
50 °C	0,9	0,9	0,97	0,9	0,96
Druck (bar)					
20 °C	3,6	4,7	5,3	3,5	5,3
50 °C	8,2	10,7	11,4	8,0	11,5

40

45

50

Beispiel 1 (Rasierschäume)

55

In Aerosol-Glasflaschen mit handelsüblichem Aerosol-Ventil und Schaumkopf wurden folgende Aerosol-Abfüllungen hergestellt:

Füllprodukt:

9,0 Masse-% Stearinsäur
 1,0 Masse-% Polyglykol 400
 1,0 Masse-% Polyglykol 1500
 2,0 Masse-% Laurinsäuremonoethanolamid
 5 3,0 Masse-% Glycerin
 4,0 Masse-% Triethanolamin, techn.
 80,0 Masse-% Wasser dest.
 Das Füllprodukt wurde im Verhältnis
 90 Masse-% Füllprodukt
 10 10 Masse-% Treibmittelgemisch
 mit den Treibmittelgemischen I, III, IV, bzw. V abgefüllt. In allen 4 Fällen entstand nach dem Schütteln eine lagerstabile Emulsion, die auch nach mehrmonatigem Stehen sich nicht mehr in 2 flüssige kontinuierliche Phasen trennte. Bei Niederdrücken des Schaumkopfes entstand in jedem Fall ein feinporiger, stabiler Schaum, dessen Eigenschaften allen an einen Rasierschaum zu stellenden Anforderungen genügten. Alle
 15 Schäume, auch die mit den Treibmittelgemischen I, IV und V, konnten nicht entzündet werden, im Gegensatz zu handelsüblichen Rasierschaum-Aerosolen, die mit Propan/Butan abgefüllt waren.

Beispiel 2 (Duscheshäume)

20 Wie in Beispiel 1 wurden Versuchsabfüllungen von Aerosol-Duscheshäumen nach folgendem Rezept hergestellt:
 Füllprodukt:
 3,0 Masse-% Isopropylmyristat
 25 2,0 Masse-% 1,2-Propylenglykol
 60,0 Masse-% Na-Alkylpolyglykolethersulfat
 10,0 Masse-% Palmkernfettsäuresarkosid
 25,0 Masse-% Wasser dest.
 Abfüllverhältnis:
 30 90 Masse-% Füllprodukt
 10 Masse-% Treibmittelgemisch
 Als Treibmittelphase wurden wie in Beispiel 1 die Gemische I, III, IV und V eingesetzt.
 Die erhaltenen Ergebnisse waren denen im Beispiel 1 analog. Auch diese Schäume erwiesen sich als nicht entflammbar.

35

Beispiel 3 (Körperdeodorant-Spray)

In Aerosol-Glasflaschen wurden die folgenden Versuchsabfüllungen hergestellt:

40

Füllprodukt:	
96,1 Masse-%	Ethanol (99,8 %ig)
0,5 "	5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol
1,0 "	Isopropylmyristat
0,4 "	Parfümöl
2,0 "	1,2 Propylenglykol
100,0 "	

50

Abfüllverhältnis:

30,0 Masse-% Füllprodukt

70,0 Masse-% Treibmittel

55

Als Treibmittel wurde einmal reines F 227 und einmal Treibmittelgemisch II eingesetzt. Beide Abfüllungen hatten eine sehr gute Sprühcharakteristik und waren lagerstabil bei -5 °C sowie bei +40 °C. Geruchlich übertraf die Abfüllung mit dem Gemisch II noch die durchaus einwandfreie Abfüllung mit reinem 2-Hydroheptafluorpropan. Die Abfüllung mit reinem F 227 als Treibmittel ist nach EG-Recht nicht mit "BRENNBAR"

zu kennzeichnen.

Beispiel 4 (Parfümspray)

5

Es wurde ein Parfümspray nach folgendem Rezept hergestellt:

10

Füllprodukt:	
5,0 Masse-%	Parfümöl
95,0 "	Ethanol (96 %ig)
100,0 "	

15

Aerosol-Abfüllung:

40,0 Masse-% Füllprodukt

60,0 Masse-% Treibmittel = F 227

Das Versuchsmuster zeigte ausgezeichnete Sprayeigenschaften und Lagerstabilität. Es wurde keine Beeinträchtigung der Duftnote durch das Treibmittel festgestellt. Produkte, die nach diesem Rezept hergestellt werden, sind laut EG-Richtlinie nicht mit "BRENNBAR" zu kennzeichnen.

Ansprüche

25

1. Treibmittel für Aerosole, bestehend aus druckverflüssigtem 2-Hydro-heptafluorpropan oder dessen Gemisch mit druckverflüssigtem Propan und/oder n-Butan und/oder i-Butan und/oder Dimethylether und/oder 1,1-Difluorethan.
2. Verwendung von druckverflüssigtem 2-Hydro-heptafluorpropan oder dessen Gemisch mit druckverflüssigtem Propan und/oder n-Butan und/oder i-Butan und/oder Dimethylether und/oder 1,1-Difluorethan als Treibmittel für Aerosole.
3. Verwendung von druckverflüssigtem 2-Hydro-heptafluorpropan zum Wegblasen von Staub.
4. Druckgaspackung, enthaltend druckverflüssigtes 2-Hydro-heptafluorpropan oder dessen Gemisch mit druckverflüssigtem Propan und/oder n-Butan und/oder i-Butan und/oder Dimethylether und/oder 1,1-Difluorethan.
5. Aerosol-Druckgaspackung, enthaltend ein Treibmittel und ein Füllprodukt, die ein oder zwei Flüssigphasen bilden können, wobei das Treibmittel aus druckverflüssigtem 2-Hydro-heptafluorpropan oder dessen Gemisch mit druckverflüssigtem Propan und/oder n-Butan und/oder i-Butan und/oder Dimethylether und/oder 1,1-Difluorethan besteht.
6. Aerosol-Druckgaspackung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Füllprodukt als Flüssiganteil Wasser enthält und eine zweite flüssige Phase bildet.
7. Aerosol-Druckgaspackung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel ein Gemisch aus druckverflüssigtem 2-Hydro-heptafluorpropan und Propan und/oder n-Butan und/oder i-Butan und/oder Dimethylether und/oder 1,1-Difluorethan eingesetzt wird, welches etwa die gleiche Dichte wie das Wasser enthaltende Füllprodukt hat.
8. Aerosol-Druckgaspackung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel ein Gemisch aus 2-Hydro-heptafluorpropan und Propan/n-Butan (Massenverhältnis 15 : 85) im Massenverhältnis von 65 : 35 bis 85 : 15 eingesetzt wird.
9. Aerosol-Druckgaspackung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Massenverhältnis 70 : 30 bis 80 : 20 beträgt.
10. Aerosol-Druckgaspackung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel ein Gemisch aus 2-Hydro-heptafluorpropan und i-Butan im Massenverhältnis von 65 : 35 bis 85 : 15 eingesetzt wird.
11. Aerosol Druckgaspackung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Massenverhältnis 70 : 30 bis 80 : 20 beträgt.
12. Aerosol-Druckgaspackung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel ein Gemisch aus 2-Hydro-heptafluorpropan und Propan/i-Butan (Massenverhältnis 65 : 35) im Massenverhältnis von 70 : 30 bis 90 : 10 eingesetzt wird.

13. Aerosol-Druckgaspackung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Massenverhältnis 75 : 25 bis 85 : 15 beträgt.

14. Aerosol-Druckgaspackung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel ein Gemisch aus 2-Hydro-heptafluorpropan und 1,1-Difluorethan im Massenverhältnis von 30 : 70 bis 50 : 50 eingesetzt wird.

15. Aerosol-Druckgaspackung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Massenverhältnis 35 : 65 bis 45 : 55 beträgt.

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten: ES, GR

10

1. Verfahren zum Versprühen von Aerosolen, dadurch gekennzeichnet, daß man druckverflüssigtes 2-Hydro-heptafluorpropan oder dessen Gemisch mit druckverflüssigtem Propan und/oder n-Butan und/oder i-Butan und/oder Dimethylether und/oder 1,1-Difluorethan als Treibmittel benutzt.

15

2. Verfahren zum Wegblasen von Staub, dadurch gekennzeichnet, daß man druckverflüssigtes 2-Hydro-

heptafluorpropan zum Wegblasen benutzt.

20

3. Verfahren zum Versprühen von Aerosolen mit Hilfe einer Aerosol-Druckgaspackung, enthaltend ein Treibmittel und ein Füllprodukt, die ein oder zwei Flüssigphasen bilden können, dadurch gekennzeichnet, daß das Treibmittel aus druckverflüssigtem 2-Hydro-heptafluorpropan oder dessen Gemisch mit druckverflüssigtem Propan und/oder n-Butan und/oder i-Butan und/oder Dimethylether und/oder 1,1-Difluorethan besteht.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Füllprodukt als Flüssiganteil Wasser enthält und eine zweite flüssige Phase bildet.

25

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel ein Gemisch aus druckverflüssigtem 2-Hydro-heptafluorpropan und Propan und/oder n-Butan und/oder i-Butan und/oder Dimethylether und/oder 1,1-Difluorethan eingesetzt wird, welches etwa die gleiche Dichte wie das Wasser enthaltende Füllprodukt hat.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel ein Gemisch aus 2-Hydro-heptafluorpropan und Propan/n-Butan (Massenverhältnis 15 : 85) im Massenverhältnis von 65 : 35 bis 85 : 15 eingesetzt wird.

30

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Massenverhältnis 70 : 30 bis 80 : 20 beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel ein Gemisch aus 2-Hydro-heptafluorpropan und i-Butan im Massenverhältnis von 65 : 35 bis 85 : 15 eingesetzt wird.

35

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Massenverhältnis 70 : 30 bis 80 : 20 beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel ein Gemisch aus 2-Hydro-heptafluorpropan und Propan/i-Butan (Massenverhältnis 65 : 35) im Massenverhältnis von 70 : 30 bis 90 : 10 eingesetzt wird.

40

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Massenverhältnis 75 : 25 bis 85 : 15 beträgt.

12. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel ein Gemisch aus 2-Hydro-heptafluorpropan und 1,1-Difluorethan im Massenverhältnis von 30 : 70 bis 50 : 50 eingesetzt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Massenverhältnis 35 : 65 bis 45 : 55 beträgt.

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 10 3187

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y,D	DE-A-1 542 076 (COLGATE) * Ansprüche 1,3,4 *	1-6	C 09 K 3/30
Y	GB-A-1 298 263 (MENNEN CO.) * Anspruch 1; Seite 2, Zeilen 109-130 *	1-6	
A	DERWENT FILE SUPPLIER JAPS, Patent Office of Japan, Tokyo, JP; & JP-A-62 093 211 (SHISEIDO) * Zusammensetzung *	1	
A	GB-A-2 125 426 (RIKER) * Ansprüche 1,13; Seite 3, Zeilen 33-50 *	1-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.5)
			C 09 K A 61 K
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>			
Recherchierort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	26-03-1990	NICOLAS H.J.F.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>	
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p>			